

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Synteza wysokotemperaturowa i badanie właściwości hybrydowych magnetycznych nanomateriałów węglowych”

autor: mgr Olga Łabędź

promotor: prof. dr hab. Hubert Lange

Magnetyczne hybrydowe nanomateriały węglowe typu rdzeń-otoczek, to struktury w których rdzeniem jest nanocząstka metalu - np. żelaza - o średnicy od ok. 5 do 100 nm, otoczona szczelną warstwą grafitową. Ich odkrycie datuje się na rok 1993, kiedy to stwierdzono ich obecność wśród produktów otrzymanych podczas syntezy fulerenów w plazmie tlenku węgla. Właściwości magnetyczne nanocząstek żelaza są silnie zależne od ich rozmiarów i mogą ulegać drastycznym zmianom w momencie przekroczenia granicznego rozmiaru jednej domeny magnetycznej, od materiału ferromagnetycznego tworzącego trwałe nanomagnesy do superparamagnetyka o zerowych wartościach koercji i remanencji. Podstawową rolą otoczki węglowej jest natomiast ochrona zakapsułkowanej, bardzo reaktywnej, ze względu na swoje rozmiary, fazy magnetycznej przed utlenianiem, korozją i aglomeracją. Zakapsułkowane nanocząstki w pełni zachowują swoje właściwości, a obecność węglowej otoczki pozwala dodatkowo na funkcjonalizację ich powierzchni, udostępniając nowe, nieosiągalne dotychczas właściwości takiego złożonego układu. Dzięki tym cechom, przewiduje się wiele potencjalnych zastosowań dla tego typu nanomateriałów, między innymi w takich dziedzinach jak ochrona środowiska, budowa magnetycznych nośników danych, mobilne platformy do katalizy czy terapia i diagnostyka medyczna.

Brak wydajnej i ciągłej metody otrzymywania dobrze zdefiniowanych nanokapsułek węglowych wypełnionych materiałem magnetycznym tymczasowo hamuje rozwój nowych technologii na nich opartych. Głównym celem pracy było przeprowadzenie badań nad wysokotemperaturowymi metodami syntezy nanokapsułek żelaza. Szczegółowe badania parametryczne wykonywane w dwóch środowiskach plazmowych: w stacjonarnym wyładowaniu elektrotukowym i w strumieniu plazmy elektrotukowej generowanym przez plazmotron oraz towarzyszące im termodynamiczna analiza układu reakcyjnego i diagnostyka spektroskopowa środowiska reakcji miały umożliwić opracowanie wysokowydajnej i selektywnej metody syntezy nanokapsułek węglowych wypełnionych żelazem. Dodatkowo badania te miały pozwolić na określenie zmiennych parametrów makroskopowych badanych układów, pozwalających kontrolować dyspersję uziarnienia, skład fazowy i właściwości magnetyczne nanokapsułek.

W pierwszym etapie badań prowadzonych w łuku elektrycznym zbadano wpływ rodzaju elektrod węglowych (anod homo- i heterogenicznych) o różnej zawartości żelaza, oraz prądu wyładowania łukowego na wydajność syntezy i właściwości produktów. Wśród produktów zawsze znajdowały się typowe nanokapsułki, a ich rdzeń wykazywał podobny skład faz żelaza z przewagą silnie ferromagnetycznego bcc Fe oraz wyraźną obecnością niekorzystnej paramagnetycznej odmiany krystalograficznej fcc Fe-C. Wypełnienie nanokapsułek za każdym razem wykazywało zbliżone właściwości magnetyczne charakterystyczne dla miękkiego ferromagnetyka. Rodzaj elektrod wpłynął natomiast na szybkość ich erozji. Odparowanie elektrod heterogenicznych, posiadających twardą grafitową otoczkę wymagało stosowania znacznie większego prądu wyładowania. Zastosowanie tego rodzaju elektrod poprawiło selektywność wyrażającą się brakiem takich nanostruktur jak np. nanorurk węglowe, nawet w przypadku anod o bardzo małej zawartości Fe. Spowodowało również zauważalny wzrost stopnia grafityzacji otoczek węglowych. Stwierdzono, że stosunek C/Fe w anodzie jest najważniejszym parametrem pozwalającym kontrolować rozkład wielkości wytwarzanych nanokapsułek. Badania wykazały, że większa zawartość Fe w anodzie sprzyja powstawaniu większych nanokapsułek, ale jednocześnie zwiększa się dyspersja ich średnic. Ponadto zwiększenie magnetycznych rdzeni spowodowało zwiększenie zawartości żelaza w produkcie oczyszczonym, a tym samym, wyraźne zintensyfikowanie odpowiedzi magnetycznej produktu.

Na podstawie badań optymalizacyjnych wybrano heterogeniczną anodę zawierającą 22,5 % at. Fe, którą dodatkowo domieszkowano glinem co miało zwiększyć względną zawartość ferromagnetycznego bcc Fe, a tym samym polepszyć właściwości magnetyczne nanokapsułek. Domieszka Al spowodowała obniżenie szybkości powstawania produktu oraz znaczne obniżenie stopnia konwersji substratu w nanokapsułki. Ponadto, nanokapsułki drastycznie zmniejszyły swoją wielkość. Dodatek 5 % at. Al spowodował średnio dwukrotne zmniejszenie średnic nanokapsułek. Co ważniejsze obecność glinu spowodowała także wzrost zawartości fcc Fe kosztem bcc Fe i Fe₃C, w rezultacie czego pogorszyły się właściwości magnetyczne zakapsułkowanych cząstek żelaza.

Diagnostyka spektroskopowa łukowej plazmy węglowej prowadzona była na podstawie widm emisyjnych oraz widm absorpcyjnych rodnika C₂. Stężenia tego rodnika C₂ otrzymane z widm emisyjnych rejestrowanych w kierunku środka plazmy wzrastały w przedziale od 0,6x10¹⁵ do 2,2x10¹⁵ cm⁻² wraz ze wzrostem stężenia Fe w anodzie, podczas gdy wartości stężeń otrzymanych z widm absorpcyjnych zawarte były w przedziale 0,4x10¹⁵ – 1,5x10¹⁵ cm⁻². Średnie temperatury rotacyjne w środkowej strefie łuku pomiędzy elektrodami otrzymane z widm emisyjnych i absorpcyjnych wyniosły odpowiednio 4500 i 3900 K z rozrzutem ± 250 K niezależnie od zawartości Fe w upalanej anodzie. Celem diagnostyki spektroskopowej środowiska reakcyjnego było również z określenie stężenia kolumnowego

żelaza atomowego metodą absorpcyjną. Ze względu na silne widmo emisyjne Fe I, pomiary dotyczyły jedynie tzw. strefy ciemnej, gdzie widmo emisyjne żelaza jest już dostatecznie słabe. Stwierdzono silne zróżnicowanie w gradientach stężeń Fe pod i nad łukiem. W obszarze pod łukiem detekcja żelaza nie była możliwa już w odległościach większych niż 10 mm od krawędzi elektrod, podczas gdy powyżej rejestrowano widma absorpcyjne żelaza w miejscach oddalonych nawet o 50 mm od elektrod.

Kolejny etap badań dotyczył syntezy nanokapsułek węglowych wypełnionych żelazem w strumieniu plazmy termicznej. Proces ten jest szczególnie korzystny, przede wszystkim z uwagi na możliwość wytwarzania dużych ilości produktów w sposób ciągły. Po wprowadzeniu do reaktora czystego etanolu, wśród produktów zidentyfikowano cienkie płatki grafenopodobne, o grubości kilku warstw i długości od 100 do 500 nm. Dodatek proszku żelaza spowodował wytworzenie nanokapsułek węglowych zawierających żelazo. Po wielu testach stwierdzono, że stosunek masy żelaza do masy etanolu ($m_{\text{Fe}}/m_{\text{EtOH}}$) jest ważnym parametrem umożliwiającym optymalizację procesu. Przy dużej zawartości żelaza wśród substratów ($m_{\text{Fe}}/m_{\text{EtOH}} > 0.1$) zaobserwowano znaczną poprawę wydajności syntezy. Stwierdzono również, że poprzez ten parametr można kontrolować średnią wielkość wytwarzanych nanokapsułek.

Diagnostyka strumienia plazmy termicznej z przyczyn technicznych była bardzo przestrzennie ograniczona, dotyczyła dwóch punktów reaktora, w pobliżu wylotu strumienia plazmy z dyszy plazmotronu i 6 cm poniżej, z których za pomocą cienkich światłowodów przesyłano promieniowanie plazmy do układu spektralnego. Na podstawie stężenia swobodnych elektronów obliczonych z poszerzenia Starka linii wodorowych Ha i H β oraz obliczeń termodynamicznych uwzględniających skład pierwiastkowy gazu oszacowano temperaturę na osi strumienia ≈ 12000 K.

Badania nad polepszeniem właściwości magnetycznych nanokapsułek syntezowanych w obecności ferrytotwórczych pierwiastków kontynuowano poprzez analizę produktów uzyskanych z zastosowaniem strumienia plazmy generowanej indukcyjnie. Przebadano wpływ ośmiu pierwiastków ferrytotwórczych (Si, Al, Mo, Ti, Zr, Cr, W, V) i kobaltu, które w postaci sproszkowanej zmieszane z żelazem wprowadzano z etanolem do strumienia plazmy indukcyjnej. Dodatki te wpłynęły w istotny sposób na szereg parametrów procesu, takich jak stopień konwersji substratów w produkty czy wydajność oczyszczania, wyraźnie skorelowaną ze stopniem grafityzacji węglowej otoczki. Zmniejszyły się rozmiary otrzymanych nanokapsułek, najbardziej w przypadku glinu i molibdenu. Obecność domieszek silnie wpłynęła na skład fazy zakapsułkowanej. Większość z produktów, poza dobrze znaną mieszaniną faz żelaza zawierała w rdzeniach również węgliki odpowiednich domieszek.

Wszystkie zmodyfikowane nanokapsułki posiadały cechy miękkich ferromagnetyków, ale generalnie dodatki ferrytotwórcze nie wpłynęły pozytywnie na ich właściwości magnetyczne.

Uzupełnienie niniejszej pracy stanowiły badania nad możliwością przekształcenia paramagnetycznego austenitu w ferromagnetyczny bcc Fe poprzez kontrolowane ogrzewanie nanokapsułek otrzymanych metodą elektrolitową i w strumieniu plazmy. Wykazano, że ogrzewanie nanokapsułek do temperatury 680 °C powoduje korzystną, i co ważne, nieodwracalną przemianę fazową austenitu w martenzyt. Namagnesowanie nasycenia wszystkich materiałów wyraźnie wzrosło, nawet o 42 %. Zmniejszenie zawartości paramagnetycznego austenitu zostało potwierdzone badaniami XRD i za pomocą spektroskopii Mössbauera. To podejście nieoczekiwanie okazało się najbardziej efektywne, mimo swojej prostoty.

Wyniki badań uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopiśmie międzynarodowym: *Powder Technology*, *Journal of Physics D: Applied Physics* oraz *Journal of Alloys and Compounds*.